

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 310 523 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
14.05.2003 Patentblatt 2003/20

(51) Int Cl.⁷: **C08L 51/08**, C08F 255/02,
C08K 5/00, C08K 3/00
// (C08F255/02, 230:08)

(21) Anmeldenummer: **02023422.5**

(22) Anmeldetag: **19.10.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **REHAU AG + Co**
95111 Rehau (DE)

(72) Erfinder:
• **Udo, Steffl**
95111 Rehau (DE)
• **Rhönisch, Thomas**
95111 Rehau (DE)

(30) Priorität: **05.11.2001 DE 10154302**

(54) **Vernetzte Artikel**

(57) Die Erfindung betrifft Artikel aus einer vernetzten, wärmeschrumpfbaren Polyolefinzusammensetzung.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen flexiblen, vernetzten, wärmeschrumpfbaren Artikel bereitzustellen, der über eine hohe Oberflächenqualität verfügt, eine Schrumpftemperatur < 100° C aufweist, kostengünstig herstellbar ist durch kurze Vernetzungszeiten und eine wesentlich geringere Dosierung des teuren Silanperoxidgemisches und der im Schrumpfschlauch eine Wanddickenexzentrizität zwischen 10 und 25 % ermöglicht.

Dies wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die vernetzte, wärmeschrumpfbare Polyolefinzusammensetzung aus den folgenden Komponenten besteht:

100 Gewichtsteile einer Komponente (A), beste-

hend aus einer silangepfropften Polyolefinmischung, wobei mindestens ein Mischungsbestandteil davon ein mittels Metallocenkatalyse hergestelltes Ethylen- α -Olefin-Copolymer mit mehr als drei C-Atomen ist, dessen Schmelzindex > 3,0 g pro 10 min bei 190°C / 2,16 kg ist, dessen Molgewichtsverteilung M_w/M_n zwischen 1,5 und 3,5 liegt und dessen Schmelzpunkt kleiner als 100° C ist und 0 - 400 Gewichtsteile einer Komponente (B), bestehend aus einem oder mehreren anorganischen Füllstoffen und/oder halogenhaltigen Flamm- schutzmitteln und/oder synergistischen Flamm- schutzmitteln aus Antimon- und Halogenverbindungen.

EP 1 310 523 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Artikel aus einer vernetzten, wärmeschrumpfbaren Polyolefinzusammensetzung.

[0002] Derartige Wärmeschrumpfstückel, wie Schrumpfschläuche oder Schrumpfkappen, werden aus einer Vielzahl von Polymerwerkstoffen hergestellt und dabei sowohl Thermoplaste, als auch Elastomere und thermoplastische Elastomere eingesetzt.

Im Bereich der Thermoplaste wird, nach wie vor, neben geringen Mengen Fluorkunststoffen vor allem Polyvinylchlorid eingesetzt. Im Bereich der Elastomere sind vernetzte Polyolefin-Homo- und Copolymere in Verwendung.

[0003] Die Vernetzung der Polyolefine kann nach verschiedenen chemischen, aber auch physikalischen Methoden erfolgen. Beispielsweise beschreibt H. U. Vogt in seinem Artikel "Über das Vernetzen von Polyolefinen" in der Zeitschrift Kautschuk, Gummi, Kunststoff, 34. Jahrgang, Nr. 3/1981, Seite 197 ff, dass bei den technisch bedeutsamen Vernetzungstechnologien zwischen Strahlenvernetzung, Peroxidvernetzung und Silanvernetzung zu unterscheiden ist.

[0004] Letztgenanntes Verfahren unterscheidet sich von den anderen Vernetzungsmethoden vor allem durch die Prozesstechnik. Es werden in einem Primärschritt zunächst Polymerkettenradikale mit Hilfe üblicher Radikalinitiatoren erzeugt. An diese reaktiven Stellen addieren sich Silanmoleküle über ihre Vinylfunktion. Die silangepropften Polymere befinden sich hier noch im thermoplastischen Zustand. Die eigentliche Vernetzung findet dann nach der Formgebung durch eine Silankondensationsreaktion mittels Feuchtigkeit statt.

Diese Vernetzungstechnik ist in der US 3.646.155 beschrieben.

[0005] GB 1526398 lehrt, dass, in einer Verfahrensvariante, alle Additive inkl. Katalysator, in einen speziell ausgelegten Extruder dosiert werden, hier das Silan auf das Polymer aufgepfropft und das Gemisch schließlich zum Formteil verarbeitet wird.

[0006] In EP 0426073 ist ein Trocken-Silan-Batch für ein Einstufenverfahren beschrieben, bei dem ein poröses Trägermaterial die flüssige Silanmischung aufnimmt.

[0007] Vorteilhaft für die Silanvernetzung gegenüber der Strahlenvernetzung ist die homogenere Verteilung der Vernetzungsstellen in Folge der Schmelzedispersierung der Silanmoleküle, weiterhin die geringeren Investitions- und Energiekosten, beispielsweise durch Wegfall der Strahlenschutzvorkehrungen. Vorteilhaft an der Silanvernetzung sind aber auch die erhöhte Alterungsbeständigkeit und die verbesserten mechanischen Eigenschaften.

[0008] Als Alternative zum Silanpfropfungsverfahren können die Vinylsilane auch im Hochdruckreaktor einpolymerisiert werden, wie US 441.306.6 beschreibt.

Eine Anwendung solcher Silan-Co- oder Terpolymere in Wärmeschrumpfstückeln ist jedoch sehr ungünstig. Da hier der Gelgehalt < 70 % sein muss, ist es erforderlich, mit unmodifizierten Polymeren rückzuverdünnen. Dieses führt aus Kompatibilitätsgründen zu schlechten mechanischen Eigenschaften, wie der Reißfestigkeit und der Weiterreißfestigkeit, welche sich sowohl bei der Aufweitung als auch im fertigen Schrumpfstückel negativ auf die Schrumpffestigkeit auswirken.

[0009] Die hier beschriebenen Silantechnologien haben inzwischen Bedeutung bei der Fertigung von Kunststoffrohren aus vernetztem Niederdruckpolyethylen (HDPE) gefunden sowie, wie von B. E. Roberts und S. Verne in Proc. Golden Jubilee Conf. "Polyethylenes 1933-1983", London, UK, Juni 1983, Institute of Materials, Paper C3-1-1, beschrieben, zur Ummantelung von Kabeln aus Hochdruckpolyethylen und "linear low density polyethylen" (LLDPE). Dabei handelt es sich in der Regel um wenig flexible bis steife, hochkristalline Basismaterialien.

[0010] US 3.086.242 beschreibt die Verwendung von vernetzten Polyolefinen auf Basis LDPE und Poly(ethen-co-vinylacetat) als Material für wärmeschrumpfende Artikel.

Nachteilig an diesem Verfahren ist jedoch, dass bei der Silanpfropfung des Poly(ethen-co-vinylacetats) abgespaltete Essigsäuremoleküle als Kondensationskatalysatoren wirken und daher zu einer Vorvernetzung und damit zur Ausbildung einer unruhigen Oberfläche führen.

Auch die Vortrocknung des Poly(ethen-co-vinylacetats) gestaltet sich auf Grund der Polarität als schwierig.

[0011] Somit ist mit den beim Stand der Technik verwendeten Poly(ethen-co-vinylacetaten) mit einer erhöhten Feuchtigkeitsabsorption zu rechnen. Somit ist der Oberflächenausfall der nach dem Stand der Technik hergestellten Schrumpfstückel in der Regel nicht akzeptabel.

[0012] Vernetzte Polyolefine auf Basis LDPE weisen nicht die gewünschte Flexibilität für Schrumpfstückel auf. Ein niedrig schrumpfender Schrumpfstückel mit Schrumpfbeginn < 100°C ist auf Basis LDPE nicht realisierbar.

[0013] Zusätzlich weisen die im Stand der Technik eingesetzten Rohmaterialien für silangepfropfte Wärmeschrumpfstückel auf Basis LDPE und/oder Poly(ethen-co-vinylacetat) auf Grund der hohen Kristallinität lange Vernetzungszeiten im Klimaraum oder im Wasserbad auf und erfordern durch die breite Molmassenverteilung eine hohe Silan-Peroxid-Dosierung zur Erreichung des gewünschten Vernetzungsgrades. Dies führt zu einer unwirtschaftlichen Herstellung, sowohl des Materials, als auch des Schrumpfstückels.

[0014] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, einen flexiblen, vernetzten, wärmeschrumpfbaren Artikel bereitzustellen, der über eine hohe Oberflächenqualität verfügt, eine Schrumpftemperatur < 100°C aufweist, kosten-

günstig herstellbar ist durch kurze Vernetzungszeiten und eine wesentlich geringere Dosierung des teureren Silan-Peroxidgemisches und der im Schrumpfschlauch eine Wanddickenexzentrizität zwischen 10 und 25 % ermöglicht.

[0015] Erfindungsgemäß gelingt die Lösung der Aufgabe durch Verwendung eines Artikels mit den in Anspruch 1 beschriebenen Merkmalen. Bevorzugte Weiterbildungen bzw. Ausführungen sind in den Unteransprüchen aufgeführt.

[0016] Die erfindungsgemäßen Polyolefine mit einer Molgewichtsverteilung $M_w : M_n$ zwischen 1,5 und 3,5, einem Schmelzindex $> 3,0$ g/10min, sowie einem Schmelzpunkt $< 100^\circ$ sind Polyolefine, die nach einem, dem Fachmann bekannten speziellen Polymerisationsverfahren unter Verwendung der sog. Metallocen-Katalysatoren hergestellt werden.

[0017] Auf Grund ihrer im Vergleich zu konventionell hergestellten Ethylen- α -Olefin-Copolymeren sehr engen Molgewichtsverteilung und des stark unterschiedlichen Fließverhaltens weisen diese Polyolefine eine Reihe von Besonderheiten in ihren Werkstoffeigenschaften auf. Dadurch unterscheiden sie sich von herkömmlichen LDPE-Polymeren erheblich in ihren Eigenschaften, sowie in ihrem Verhalten bei der Compoundierung und der Verarbeitung.

[0018] In Folge dieser Besonderheiten ist ihre Verwendung für die Herstellung von wärmeschrumpfbaren Artikeln nicht naheliegend. Erst die gezielte Auswahl spezieller Typen und die darauf angepasste Verfahrenstechnik erlaubt die Herstellung nicht nur von wärmeschrumpfenden Artikeln mit üblichem Eigenschaftsbild, sondern führen sogar überraschenderweise zu einem überlegenen Eigenschaftsbild, wie es in der Aufgabenstellung formuliert ist.

[0019] Bevorzugte Komponenten (B) Calciumcarbonate, Aluminium- oder Magnesiumhydroxide, Calciumsulfate, Silikate, Kieselsäuren, Ruße, Graphite und/oder halogenhaltige organische Flammschutzmittel wie Deca-, Octa-, Pentabromdiphenylether, Hexabromdiphenoxyethan, Tetrabromphthalsäureanhydrid, Tetrabromphthalsäurediole und -polyether, Ethylenbistetrabromphthalimid, Tetrabrombisphenol A (TBBA), TBBA-bis(2,3-dibrompropylether), TBBA-bis(2-hydroxyethylether), TBBA-bis(allylether), TBBA-bis(2-ethyletheracrylat), TBBA-Carbonat-oligomere, bromierte Epoxidharze auf Basis TBBA, Poly(dibromphenylether), Poly(pentabrombenzylacrylat), Poly(tribromstyrol), Hexabromcyclododecan, Ethylen-bis(dibromnorbornan-di-carboximid), Dibromethyldibromcyclohexan, Dibromneopentylglykol und/oder chlorierte cycloaliphatische Verbindungen wie Dechlorane Plus oder HET-Säure. Erfindungsgemäße Komponenten (B) sind auch synergistische Kombinationen aus den aufgezählten halogenhaltigen Verbindungen mit Antimonverbindungen wie Diantimontrioxid. Bevorzugte gewichtsprozentuale Anteile der Komponenten (B) in der Mischung von (A) und (B) sind 0 bis 400 Gew.-%. Ganz bevorzugte gewichtsprozentuale Anteile der Komponenten (B) in der Mischung von (A) und (B) sind 30 bis 60 Gew.-%.

[0020] Vernetzte, wärmeschrumpfbare Artikel gemäß der Erfindung lassen sich dadurch herstellen, dass auf das Polymermaterial aus den Komponenten (A) und (B) ein Organosilan der allgemeinen Formel $RSiX_3$ unter Zugabe eines organischen Peroxids aufgepfropft, anschließend der Schrumpfstückel ausgeformt und mittels Feuchtigkeit vernetzt wird.

[0021] Bevorzugte Organosilane der allgemeinen Formel $RSiX_3$ sind Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan oder Gamma-(meth)acryloxypropyltrimethoxysilan, bevorzugte radikalerzeugende Komponenten sind organische Alkylperoxide mit Halbwertszeiten von 0,1 h bei Temperaturen $> 80^\circ\text{C}$, insbesondere 2,5-Dimethyl-2,5-di(tertbutylperoxy)hexan und/oder 2,5-Dimethyl-2,5-di(tertbutylperoxy)3-hexin und/oder Di(tertbutyl)peroxid und/oder 1,3-Di(tertbutylperoxyisopropyl)benzol und/oder Dicumylperoxid und/oder Tertbutylcumylperoxid.

[0022] Durch Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung in den vernetzten Artikeln können die bei der Verarbeitung und Silanpfropfung der im Stand der Technik beschriebenen Poly(ethen-co-vinylacetate) Schwierigkeiten vermieden werden. Zum einen weisen die unpolaren, über Metallocenkatalyse hergestellten Polyolefine einen wesentlich geringeren Restfeuchtegehalt auf, zum anderen findet keine Abspaltung von Essigsäuremolekülen auf Grund der thermischen Zersetzung im Extruder statt.

Beides würde zu einer vorzeitigen Kondensation der aufgepfropften Alkoxysilangruppen führen und äußert sich im extrudierten und danach aufgeweiteten Schrumpfstückel in Form von Stippen oder Gelpartikeln an der Oberfläche.

[0023] Verbunden mit den niedrigen Schmelzpunkten der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung in den vernetzten Artikeln können die Eigenschaften flexibel, niedrigschrumpfend oder schnellschrumpfend - wie sie von vielen Anwendern aus wirtschaftlichen und energetischen Gründen gefordert werden - eingestellt und variiert werden. Die enge Molmassenverteilung der mittels Metallocenkatalyse hergestellten Polyolefine führt zu hohen Vernetzungsgraden bei reduziertem Silanverbrauch im Vergleich zu den bisher verwendeten Poly(ethen-co-vinylacetaten) und LD-Polyethylenen. Weiterhin kann die Vernetzungszeit drastisch erniedrigt werden. Auf Grund der geringen Kristallinität gegenüber Poly(ethen-co-vinylacetaten) läuft auch die diffusionskontrollierte Hydrolyse- und Kondensationsreaktion der Alkoxysilane wesentlich schneller ab.

[0024] Bei Verwendung der im Hochdruckreaktor hergestellten Silan-Co- und Terpolymere als Polymermaterial für vernetzbare Artikel muss zur Erzielung eines bestimmten Gelgehaltes im Bereich $< 70\%$ mit unmodifizierten Polymeren rückverdünnt werden.

[0025] Dies führt aus Kompatibilitätsgründen zu verschlechterten mechanischen Eigenschaften, insbesondere bei der Weiterreißfestigkeit. Die erfindungsgemäße vernetzte Zusammensetzung weist wesentlich verbesserte mechanische Kennwerte auf, welche die Parameter und Freiheitsgrade bei der Aufweitung der Schrumpfstückel erheblich er-

weitem.

So können in den vernetzten wärmeschrumpfbaren Artikeln auf Grund der homogeneren Vernetzung Wanddickenexzentrizitäten im Schrumpfschlauch zwischen 10 und 25 % nach dem Aufweiten durch ein beliebiges Aufweitverfahren mühelos erreicht werden.

[0026] Die in dieser Erfindung beschriebenen vernetzten wärmeschrumpfbaren Artikel weisen gegenüber den bekannten Artikeln aus vernetzbaren Poly(ethen-co-vinylacetaten) und LDPE darüber hinaus eine beschleunigte Flamm-
schutz- und/oder Füllstoffaufnahme und eine beim Brand reduzierte Rauchgasentwicklung auf.

[0027] Der erfindungsgemäßen Polyolefinzusammensetzung in den vernetzten Artikeln können eine Reihe weiterer Verbindungen zugesetzt werden, z. B. Gleit- oder Verarbeitungsmittel, Nukleierungsmittel, Stabilisatoren, Antistatika, Prozessöle, Pigmente oder Treibmittel.

[0028] Unter die vernetzten, wärmeschrumpfbaren Artikel gemäß der Erfindung fallen universell einsetzbare, flammwidrige Schrumpfschläuche, Schrumpfschläuche für Bauteile mit extrem unterschiedlichen Durchmessern und Schrumpfraten im Verhältnis 3 : 1, selbstverlöschende Schrumpfschläuche, Schrumpfschläuche in beliebigen Farben, Schrumpfschläuche für Bauteile mit engen Radien, halogenfreie Schrumpfschläuche, Schrumpfschläuche mit Schrumpfbeginn < 60°C, Schrumpfschläuche mit Kleberbeschichtung, abriebfeste Schrumpfschläuche und Schrumpfkappen für die Isolation, Schutz und Kennzeichnung stromführender Teile, zur Herstellung von Kondensatoren, Widerständen, Haltestangen, Gurtpeitschen, Überzüge für Leuchtstoffröhren und zum Abbau elektrostatischer Ladungen.

[0029] In den folgenden Beispielen wird die vorliegende Erfindung verdeutlicht:

Beispiele 1-3:

[0030] In einem Einschneckenextruder mit Barrierschnecke; einem L/D-Verhältnis von 30; Dosiereinrichtung für das flüssige Silan/Peroxid/Katalysator-Gemisch; Temperaturprofil 140/160/170/180/200/220/240/280, werden über die Dosierwaage das entsprechende Polyolefin (siehe Tabelle) und der Füllstoff dosiert. Die Mischung wird aufgeschmolzen und in den Extruder das flüssige Silan/Peroxid/Katalysator-Gemisch eindosiert und zum Grundschlauch ausgeformt.

Beispiel 4:

[0031] In einem Einschneckenextruder mit Barrierschnecke; einem L/D-Verhältnis von 30; Dosiereinrichtung für das flüssige Silan/Peroxid/Katalysator-Gemisch; abgewandeltes Temperaturprofil 140/160/170/180/200/200/200/220, werden über die Dosierwaage das entsprechende Polyolefin (siehe Tabelle) und der Füllstoff dosiert. Die Mischung wird aufgeschmolzen und in den Extruder das flüssige Silan/Peroxid/Katalysator-Gemisch eindosiert und zum Grundschlauch ausgeformt.

[0032] Die Zusammensetzungen sind in Gewichtsteilen (T) der einzelnen Komponenten angegeben und betragen in den folgenden Beispielen 1-4:

Beispiele

[0033]

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Vergleichsbeispiel 1
PE	80	80	40/40	80	80
Silan/Peroxid/ Katalysator-Gemisch	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Füllstoff Calciumcarbonat	20	20	20	20	20
Oberflächenausfall	Shark skin*	Sehr gut	Sehr gut	Shark skin*	Stippen durch Feuchtigkeit

*Shark skin : Haifischhaut

[0034] Silan/Peroxid/Katalysator-Gemisch: Silcat R-HE von Fa Crompton OSi Group

PE in Beispiel 1	Metalocen-Polyolefin mit Schmelzindex 1.0 g/10 min bei 190°C/2.16 kg und 0,885 g/cm ³
------------------	--

EP 1 310 523 A2

(fortgesetzt)

5	<u>PE in Beispiel 2</u>	Metallocen-Polyolefin mit Schmelzindex 3.0 g/10 min bei 190°C/2.16 kg und 0,875 g/cm ³
	<u>PE in Beispiel 3</u>	Polymerblend aus 40 T Metallocen-Polyolefin mit Schmelzindex 1.0 g/10 min bei 190°C/2.16 kg und 0,885 g/cm ³ und 40 T Metallocen-Polyolefin mit Schmelzindex 18.0 g/10 min bei 190°C/2.16 kg und 0,880 g/cm ³
	<u>PE in Beispiel 4</u>	Metallocen-Polyolefin mit Schmelzindex 2.5 g/10 min bei 190°C/2.16 kg und 0,885 g/cm ³
10	<u>PE in Vergleichsbeispiel 1</u>	Poly(ethen-co-vinylacetat) mit Schmelzindex 7.0 g/10 min bei 230°C/2.16 kg und 28% Vinylacetatgehalt.

[0035] Mechanische Eigenschaften der erfindungsgemäßen vernetzten Zusammensetzungen im Vergleich zum Stand der Technik:

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Vergleichsbeispiel 1
Vernetzungsgrad [%]	60	42.5	40.0	48.2	45.5
Weiterreißfestigkeit [N/mm]	34	36.8	38.0	35.1	25
Reißfestigkeit [N/mm ²]	21.4	18.8	17.0	19.2	15.3
Reißdehnung [%]	480.0	640.0	660.0	582.0	400.0
Reißfestigkeit nach ISO 527 [N/mm ²]; Reißdehnung nach ISO 527 [%]; Weiterreißfestigkeit nach DIN 53507 [N/mm]; Vernetzungsgrad nach DIN 16892					

Patentansprüche

1. Artikel aus einer vernetzten, wärmeschrumpfbaren Polyolefinzusammensetzung, die mindestens aus den folgenden zwei Komponenten besteht:

(I) 100 Gewichtsteile einer Komponente (A), bestehend aus einer silangepfropften Polyolefinmischung, wobei mindestens ein Mischungsbestandteil davon ein Ethylen- α -Olefin-Copolymer mit mehr als drei C-Atomen ist, dessen Schmelzindex $> 3,0$ g pro 10 min bei 190°C / 2,16 kg ist, dessen Molgewichtsverteilung M_w/M_n zwischen 1,5 und 3,5 liegt und dessen Schmelzpunkt kleiner als 100°C ist.

(II) 0 - 400 Gewichtsteile einer Komponente (B), bestehend aus einem oder mehreren anorganischen Füllstoffen und/oder halogenhaltigen Flammenschutzmitteln und/oder synergistischen Flammenschutzmitteln aus Antimon- und Halogenverbindungen.

2. Artikel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Ethylen- α -Olefin-Copolymere mit mehr als 3 C-Atomen mittels Metallocenkatalyse hergestellt wurde.
3. Artikel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polyolefinmischung neben dem Ethylen- α -Olefin-Copolymeren herkömmliche kristalline Polyolefine, vorzugsweise Polypropylen und/oder Niederdruckpolyethylen zwischen 0 und 30 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile Ethylen- α -Olefin-Copolymer enthält.
4. Artikel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Komponente (B) ausgewählt ist aus der Gruppe Calciumcarbonate, Aluminium- oder Magnesiumhydroxide, Calciumsulfate, Silikate, Kieselsäuren, Ruße, Graphite und/oder halogenhaltige organische Flammenschutzmittel wie Deca-, Octa-, Pentabromdiphenylether, Hexabromdiphenoxyethan, Tetrabromphthalsäureanhydrid, Tetrabromphthalsäurediole und -polyether, Ethylenbistetrabrom-

phthalimid, Tetrabrombisphenol A (TBBA), TBBA-bis(2,3-dibrompropylether), TBBA-bis(2-hydroxyethylether), TBBA-bis(allylether), TBBA-bis(2-ethyletheracrylat), TBBA-Carbonat-oligomere, bromierte Epoxidharze auf Basis TBBA, Poly(dibromphenylether), Poly(pentabrombenzylacrylat), Poly(tribromstyrol), Hexabromcyclododecan, Ethylen-bis(dibromnorbonan-di-carboximid), Dibromethyldibromcyclohexan, Dibromneopentylglykol und/oder chlorierte cycloaliphatische Verbindungen wie Dechlorane Plus oder HET-Säure und/oder synergistische Kombinationen aus den aufgezählten halogenhaltigen Verbindungen mit Antimonverbindungen wie Diantimontrioxid.

5. Artikel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die silangepfropfte Polyolefinmischung in der Schmelze durch Reaktion von organischen Silanen der allgemeinen Formel $RSiX_3$ mit der Polyolefinmischung in der Gegenwart von radikal bildenden Komponenten erzeugt wird, wobei R ein polyolefinisch ungesättigter Kohlenwasserstoffrest und X eine hydrolysierbare organische Gruppe ist.

6. Artikel gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das organische Silan der allgemeinen Formel $RSiX_3$ ausgewählt ist aus der Gruppe Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan oder Gamma-(meth)acryloxypropyltrimethoxysilan.

7. Artikel gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die radikal bildende Komponente ausgewählt ist aus der Gruppe Acylperoxid, Ketonperoxid, Hydroperoxid, Peroxocarbonat, Perester, Peroxoketal und/oder Peroxo-oligomere, insbesondere aus der Gruppe Alkylperoxid.

8. Artikel gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die radikal bildende Komponente eine Azoverbindung ist.

9. Artikel gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die radikal bildende Komponente ein organisches Alkylperoxid ist, das eine Halbwertszeit von 0,1 Std bei Temperaturen $> 80^\circ$ aufweist.

10. Artikel gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das organische Alkylperoxid ausgewählt ist aus der Gruppe 2,5-Dimethyl-2,5-di(tertbutylperoxo)hexan und/oder 2,5-Dimethyl-2,5-di(tertbutylperoxo)3-hexin und/oder Di(tertbutyl)peroxid und/oder 1,3-Di(tertbutylperoxoisopropyl)benzol und/oder Dicumylperoxid und/oder Tertbutylcumylperoxid ist.

11. Artikel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gelgehalt der vernetzten, wärmeschrumpfbaren Polyolefinzusammensetzung im Bereich zwischen 1 und 90 %, vorzugsweise zwischen 20 und 80 % liegt.

12. Artikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zugabe von 0 - 100 Gewichtsteilen an Zusätzen, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B, in Form von 0 - 5 Gewichtsteilen Gleit- oder Verarbeitungsmittel, 0 - 2 Gewichtsteilen Nukleierungsmittel, 0 - 1 Gewichtsteile Stabilisatoren, 0 - 2 Gewichtsteilen Antistatika, 0 - 100 Gewichtsteilen Prozessöl, 0 - 5 Gewichtsteilen Pigmente und/ oder 0 - 3 Gewichtsteilen Treibmittel erfolgt.

13. Artikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zugabe eines Katalysators oder eines Katalysatorgemisches zur Beschleunigung der Vernetzungsreaktion erfolgt.

14. Artikel gemäß Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnnoxid, Zinnoctoat, Dibutylzinnmaleat oder Titanylacetonat.

15. Herstellung des Artikels nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Pfropfungsreaktion der Polyolefinzusammensetzung mit dem Silan einerseits, und die Formgebung andererseits in einem Verarbeitungsschritt erfolgt, wobei ein Einschnuckenextruder mit Barrierschnecke als Verarbeitungsaggregat zum Einsatz kommt.

16. Verwendung der Artikel nach einem der vorigen Ansprüche zur Herstellung von Schrumpfschläuchen, insbesondere solchen mit flammwidriger Ausrüstung, mit Kleberbeschichtungen, mit einem Schrumpfbeginn $< 60^\circ$, für Bauteile mit extrem unterschiedlichen Durchmessern, für Schrumpfschläuche mit hoher Abriebfestigkeit und Möglichkeit der Ableitung elektrostatischer Ladungen zum Einsatz in den Bereichen, insbesondere Elektroindustrie, Maschinenbau und Werkzeugbau und Bauwesen.

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 310 523 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
05.11.2003 Patentblatt 2003/45

(43) Veröffentlichungstag A2:
14.05.2003 Patentblatt 2003/20

(21) Anmeldenummer: **02023422.5**

(22) Anmeldetag: **19.10.2002**

(51) Int Cl.⁷: **C08L 51/08**, C08F 255/02,
C08K 5/00, C08K 3/00,
C08L 51/06
// (C08F255/02, 230:08)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **05.11.2001 DE 10154302**

(71) Anmelder: **REHAU AG + Co**
95111 Rehau (DE)

(72) Erfinder:
• **Udo, Steffl**
95111 Rehau (DE)
• **Rhönisch, Thomas**
95111 Rehau (DE)

(54) **Vernetzte Artikel**

(57) Die Erfindung betrifft Artikel aus einer vernetzten, wärmeschrumpfbaren Polyolefinzusammensetzung.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen flexiblen, vernetzten, wärmeschrumpfbaren Artikel bereitzustellen, der über eine hohe Oberflächenqualität verfügt, eine Schrumpftemperatur < 100° C aufweist, kostengünstig herstellbar ist durch kurze Vernetzungszeiten und eine wesentlich geringere Dosierung des teureren Silanperoxidgemisches und der im Schrumpfschlauch eine Wanddickenexzentrizität zwischen 10 und 25 % ermöglicht.

Dies wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die vernetzte, wärmeschrumpfbare Polyolefinzusammensetzung aus den folgenden Komponenten besteht:

100 Gewichtsteile einer Komponente (A), beste-

hend aus einer silangepfropften Polyolefinmischung, wobei mindestens ein Mischungsbestandteil davon ein mittels Metallocenkatalyse hergestelltes Ethylen- α -Olefin-Copolymer mit mehr als drei C-Atomen ist, dessen Schmelzindex > 3,0 g pro 10 min bei 190°C / 2,16 kg ist, dessen Molgewichtsverteilung M_w/M_n zwischen 1,5 und 3,5 liegt und dessen Schmelzpunkt kleiner als 100° C ist und 0 - 400 Gewichtsteile einer Komponente (B), bestehend aus einem oder mehreren anorganischen Füllstoffen und/oder halogenhaltigen Flamm- schutzmitteln und/oder synergistischen Flamm- schutzmitteln aus Antimon- und Halogenverbindungen.

EP 1 310 523 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 02 3422

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	WO 95 29197 A (DOW CHEMICAL CO ;PENFOLD JOHN (CH); CREE STEPHEN HENRY (NL); HUGHE) 2. November 1995 (1995-11-02) * Seite 7, Zeile 28-36; Ansprüche 1,6,9-14; Beispiele 3,4 *	1-15	C08L51/08 C08F255/02 C08K5/00 C08K3/00 C08L51/06 //(C08F255/02, 230:08)
X	WO 98 21251 A (SENTINEL PRODUCTS CORP) 22. Mai 1998 (1998-05-22) * Ansprüche; Beispiel 19 *	1-16	
X	EP 0 584 927 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 2. März 1994 (1994-03-02) * Ansprüche 1,6,7; Beispiele; Tabelle B *	1,3-7, 9-15	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199928 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1999-330011 XP002253805 & JP 11 106601 A (NIPPON UNICAR CO LTD), 20. April 1999 (1999-04-20) * Zusammenfassung *	1-3,5, 12,13, 15,16	
P,X	EP 1 170 114 A (REHAU AG & CO) 9. Januar 2002 (2002-01-09) * Ansprüche; Beispiel 2 *	1-16	
P,X	EP 1 170 116 A (REHAU AG & CO) 9. Januar 2002 (2002-01-09) * Ansprüche; Beispiel 2 *	1-16	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 8. September 2003	Prüfer Wirth, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 02 3422

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-09-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9529197 A	02-11-1995	AT 166896 T	15-06-1998
		AU 688500 B2	12-03-1998
		AU 2425795 A	16-11-1995
		BR 9507843 A	02-09-1997
		CN 1146774 A ,B	02-04-1997
		DE 69502824 D1	09-07-1998
		DE 69502824 T2	10-12-1998
		EP 0756607 A1	05-02-1997
		ES 2116748 T3	16-07-1998
		JP 9512301 T	09-12-1997
		NZ 285222 A	26-05-1997
		TW 396165 B	01-07-2000
		WO 9529197 A1	02-11-1995
		US 5741858 A	21-04-1998
WO 9821251 A	22-05-1998	US 5883144 A	16-03-1999
		AT 236938 T	15-04-2003
		AT 244269 T	15-07-2003
		AU 4758297 A	03-06-1998
		AU 5437198 A	03-06-1998
		BR 9712770 A	26-10-1999
		BR 9713080 A	28-03-2000
		DE 69720761 D1	15-05-2003
		DE 69723289 D1	07-08-2003
		EP 0938510 A1	01-09-1999
		EP 0939777 A1	08-09-1999
		JP 2001503813 T	21-03-2001
		JP 2001508819 T	03-07-2001
		TW 479066 B	11-03-2002
		US 6262137 B1	17-07-2001
		WO 9821251 A1	22-05-1998
		WO 9821252 A1	22-05-1998
		US 6221928 B1	24-04-2001
		US 6103775 A	15-08-2000
		US 6242503 B1	05-06-2001
		US 6316512 B1	13-11-2001
		US 5859076 A	12-01-1999
		US 2003087976 A1	08-05-2003
EP 0584927 A	02-03-1994	EP 0584927 A2	02-03-1994
		ES 2118898 T3	01-10-1998
JP 11106601 A	20-04-1999	KEINE	
EP 1170114 A	09-01-2002	EP 1170114 A1	09-01-2002

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 02 3422

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-09-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1170116	A	09-01-2002	EP	1170116 A1	09-01-2002

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82